

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-091557

(43)Date of publication of application : 30.03.1990

(51)Int. Cl.

G01N 27/409

(21)Application number : 63-244992

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 29.09.1988

(72)Inventor : KANBE YOSHITAKA

KAMO TAKASHI

TAKADA KAZUAKI

(54) PRODUCTION OF LAMINATION TYPE OXYGEN CONCENTRATION SENSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow the long-term use of the above sensor at a high temp. by forming the essential component of an inorg. adhesive agent of the mixture composed of solid electrolyte ceramics and insulating ceramics and specifying the thickness of an adhesive agent layer after calcination.

CONSTITUTION: The inorg. adhesive agent consists essentially of the mixture composed of the solid electrolyte ceramics and the insulating ceramics and is so used that the thickness of the adhesive agent layer after calcination attains 0.1 to 1.0mm. The inorg. adhesive agent, therefore, has the affinity to both of the solid electrolyte layer and the insulator layer and exhibits high adhesive strength. Since the solid electrolyte ceramics and the insulating ceramics have not so much good sintering property, the formed adhesive agent layer is porous if the inorg. adhesive agent in which these ceramics co-exist is calcined. A buffer effect to a thermal impact, etc., is, therefore, generated and the trouble such as cracking of the sensor is prevented. Further, the peeling of the adhesive agent layer in use at a high temp. is prevented with the optimum range of the thickness thereof. The lamination type oxygen concn. sensor having a long life at the time of high-temp. use is obtd. in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-91557

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月30日

G 01 N 27/409

7363-2G G 01 N 27/58

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 積層型酸素濃度センサの製造方法

⑯ 特 願 昭63-244992

⑰ 出 願 昭63(1988)9月29日

⑱ 発 明 者	神 戸 良 隆	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	加 茂 尚	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	高 田 和 明	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑲ 出 願 人	トヨタ自動車株式会社	愛知県豊田市トヨタ町1番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 大 川 宏		

明 細 書

1. 発明の名称

積層型酸素濃度センサの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 固体電解質セラミックよりなる固体電解質層と、ヒータをもち絶縁性セラミックよりなる絶縁体層と、を無機質接着剤を介して積層し焼成して該固体電解質層と該絶縁体層を接着する積層型酸素濃度センサの製造方法において、

前記無機質接着剤は前記固体電解質セラミックと前記絶縁性セラミックとの混合物を主成分とし、焼成後の接着剤層の厚さが0.1～1.0mmとなるように用いられることを特徴とする積層型酸素濃度センサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、自動車の排気ガス中の酸素濃度を測定する場合などに用いられる積層型酸素濃度センサの製造方法に関し、詳しくは無機質接着剤を用いる方法の改良に関する。

〔従来の技術〕

酸素濃度センサでは、ジルコニアなどの固体電解質層の両表面に電極を形成し、一方の電極を大気に、他方の電極を被測定ガスに接触させることにより酸素濃度電池を構成している。そして両電極間の酸素分圧比に応じた起電力を測定することにより、被測定ガスの酸素濃度を測定するものである。

この酸素濃度電池の作動は、温度が低い場合には信頼性に乏しいことがわかっている。従ってヒータを内蔵させて加熱することが考えられる。しかし固体電解質層に直接ヒータを形成すると、ヒータとして機能しないことがあるばかりか、ヒータに流れる電流が酸素濃度電池の作動に影響をおよぼす不具合がある。そこで例えば実開昭62-146955号公報などに見られるように、アルミナなどの絶縁性セラミックにヒータを形成した絶縁体層を固体電解質層と積層し、酸素濃度電池を加熱して活性化させてその作動を安定化させている。

このような積層型酸素濃度センサを製造する方法としては、例えば特開昭56-22242号、特開昭61-54444号などの公報に開示されているように、固体電解質グリーンシート（未焼成成形体）と絶縁体グリーンシートとを積層した後、焼成して一体的に結合する方法が知られている。また特開昭62-218851号公報にみられるように、固体電解質層と絶縁体層とをガラス、アルミナを主成分とする無機質接着剤などで接着する方法も知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記した製造方法のうち、固体電解質グリーンシートと絶縁体グリーンシートとを積層して一体的に焼成する方法では、両者の線膨張率の違い、焼成温度の違いなどにより、焼成後にヒビ、反り、クラックなどの不具合が生じやすい。また無機質接着剤を用いる方法では、自動車の排気ガス中の酸素濃度を測定する場合などの高温（約700℃）条件下、接着剤層から剥離するという不具合が生じる場合がある。

無機質接着剤は固体電解質セラミックと絶縁性セラミックとの混合物を主成分とし、焼成後の接着剤層の厚さが0.1～1.0mmとなるように用いられることを特徴とする。

固体電解質セラミックとは酸素イオン導電性を有する物質であり、酸化カルシウム、酸化イットリウムなどで安定化された安定化ジルコアまたは部分安定化ジルコニアが代表的な材料である。他にトリア、セリア系酸化物固溶体なども用いることができる。この固体電解質セラミックから固体電解質層を形成するには、結合剤、溶媒、可塑剤などとともにスラリーを形成し、スリップキャスト法、ラバープレス法、射出成形法、ドクターブレード法など、従来と同様の方法でグリーンシートを作製する。そして所定温度で焼成することにより形成することができる。

絶縁性セラミックとしては、アルミナ、マグネシアなど電気絶縁性を有するものが用いられる。そして固体電解質層を形成するのと同様の方法により絶縁体層を形成することができる。なお、こ

本発明はこのような事情に鑑みてされたものであり、無機質接着剤の組成および接着条件を改良して、良好な積層型酸素濃度センサを形成することを技術的課題とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは無機質接着剤を用いた場合の接着剤層の剥離部分を調査したところ、固体電解質層と接着剤層との界面で剥離していることを見出した。これは両者の親和性が小さいこと、および線膨張率の違いなどによるものと考えられる。そこで無機質接着剤の固体電解質層と絶縁体層の両層に対する親和性を向上させるために、両層を構成する物質で接着剤を構成することを想到し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の積層型酸素濃度センサの製造方法は、固体電解質セラミックよりなる固体電解質層と、ヒータをもち絶縁性セラミックよりなる絶縁体層と、を無機質接着剤を介して積層し焼成して固体電解質層と絶縁体層を接着する積層型酸素濃度センサの製造方法において、

の絶縁体層にはヒータが形成される。このヒータは通常白金から形成され、白金ペーストをスクリーン印刷などにより絶縁性セラミックのグリーンシート表面に印刷する。そしてグリーンシートの焼成時に同時に焼成され、絶縁体層と一体的に結合される。

次に固体電解質層と絶縁体層とが無機質接着剤を介して積層され、焼成されるのであるが、本発明の最大の特徴はこの無機質接着剤の組成にある。

すなわち無機質接着剤は固体電解質層を構成する固体電解質セラミックと、絶縁体層を構成する絶縁性セラミックとの混合物を主成分とする。その比率は特に制限されないが、体積比ではほぼ同量とするのが望ましい。これにより両層は略同等の接着力で接着され、剥離が確実防止される。なお、この無機質接着剤の焼結性はやや悪い程度に構成することが好ましい。このような無機質接着剤を用いれば、焼成後の接着剤層は多孔質となるため熱衝撃などが緩和され、クラックの発生を一層防止することができる。また無機質接着剤には、

他にシリカ、マグネシアなど従来の接着剤に用いられる成分を含有させることもできる。

固体電解質層と絶縁体層を接着するには、一方または両方の層の表面上に上記無機質接着剤のペーストを塗布し、無機質接着剤層を中央にして両層を積層して焼成する。この時、通常は固体電解質層と絶縁体層とは既に焼成された状態であるが、場合によってはそのどちらか一方または両方をグリーンシート状態とすることもできる。この場合は無機質接着剤の焼成と同時にグリーンシートも焼成されて一体的に結合する。

この無機質接着剤は、焼成後の厚さが0.1～1.0mmとなるように用いられる。一般的に、接着剤層の厚さと剥離強度およびせん断強度の間には、第4図に示すような関係がある。すなわち接着剤層の厚さが所定厚さとなるまでは厚くなるにつれて剥離強度は増大するが、それ以上厚くしても効果が飽和する。一方、せん断強度は接着剤層の厚さが厚くなるにつれて徐々に低下する。すなわち最適な厚さが存在する。本発明の場合にも

ックの混合物を主成分としている。従って無機質接着剤は固体電解質層および絶縁体層の両方と親和性に優れ、優れた接着力を示す。また固体電解質セラミックと絶縁性セラミックとは焼結性があまり良くない。従ってこれらが共存する無機質接着剤を焼成すると、形成される接着剤層は多孔質となる。これにより熱衝撃などの緩衝作用が生じ、センサのクラックなどの不具合が防止される。また接着剤層の厚さは最適な範囲にあるため、高温使用時の剥離が防止されている。

すなわち本発明の製造方法によれば、反り、クラックなどの不具合なく、高温使用時の寿命の長い積層型酸素濃度センサを容易に、かつ確実に製造することができる。

〔実施例〕

以下、実施例により具体的に説明する。第1図に本実施例により製造された積層型酸素濃度センサの構成を説明する斜視図を、第2図にその断面図を示す。

（絶縁体層の形成）

この法則が当てはまり、本発明者らの研究によれば接着剤層の厚さが上記範囲にあれば、使用温度が約700℃と高温であっても剥離などの不具合は生じなかった。そこで焼成後の厚さを0.1～1.0mmと規定したものである。

接着剤層を上記範囲とするには、無機質接着剤のペーストを焼成時の収縮量を加味した厚さに塗布すればよい。このように塗布するには所定厚さのスペースを無機質接着剤層に入れる方法、固体電解質層または絶縁体層に所定厚さの段部を形成する方法などを採用することができる。

なお、絶縁体層は固体電解質層の片側だけに形成してもよいが、両側に形成することが望ましい。これにより固体電解質層の温度分布が一層均一となり、被測定ガスの温度変化が大きい場合にも精度高く測定することができる。

〔発明の作用および効果〕

本発明の積層型酸素濃度センサの製造方法では、無機質接着剤は固体電解質層を構成する固体電解質セラミックと絶縁体層を構成する絶縁性セラミ

アルミナ粉末100重量部と溶媒（イソブチルアルコール、トリクロロエチレン）100重量部および結合剤（ポリビニルブチラール）14重量部を混合してスラリーとし、ドクターブレード法にてアルミナグリーンシートを作製した。このアルミナグリーンシート表面に市販の白金ペースト（白金含有量85重量%）をスクリーン印刷し、その表面にさらにアルミナグリーンシートを積層した。またその裏面側に、短冊状に切断されたアルミナグリーンシートを積層した。そして1550℃で1時間焼成して絶縁体層1を形成した。この絶縁体層1は、中間部分に白金からなるヒータ10が内蔵され、一表面に段状の凸部11が形成されている。この絶縁体層1は2箇形成され、そのうち的一方に表裏面に貫通する第1貫通孔12がドリルで穿設されている。

（固体電解質層の形成）

3mol%のイットリアで部分安定化されたジルコニア粉末100重量部と、溶媒（イソブチルアルコール、トリクロロエチレン）90重量部およ

び結合剤（ポリビニルブチラール）14重量部とを混合してスラリーとし、ドクターブレード法にてジルコニアグリーンシートを形成した。このジルコニアグリーンシートを用いて第2図に示す検知部2を形成した。

この検知部2は第1固体電解質層21の表面に、第2固体電解質層22、第3固体電解質層23が順次積層された構成である。第1固体電解質層21と第2固体電解質層22の間にはスペーサ24が挟持されて筒状をなし、一端は大気に解放され他端は閉塞されている。第3固体電解質層23は第2固体電解質層22に対向する表面に凹部25をもち、この凹部25は第2固体電解質層22で閉塞された密閉空間となっている。また凹部25の底には他表面に貫通する第2貫通孔26が穿設されている。第2固体電解質層22の両表面にはそれぞれスクリーン印刷法により白金電極27、28が形成されている。そして第1固体電解質層21および第3固体電解質層23の表面には、それぞれ絶縁体層1の凸部11が嵌合する溝部29

が形成されている。

この検知部2はそれぞれの固体電解質層を積層後、1400℃で1時間焼成される。なお、凸部11および溝部29は、焼成時の収縮率を考慮して大きさが決められており、凸部11は焼成後の突出高さが1mmとなり、溝部29は焼成後の深さが0.5mmとなるように計算されている。ちなみに、アルミナグリーンシートの収縮率は20%、ジルコニアグリーンシートの収縮率は25%である。

（接着）

上記で用いたアルミナ粉末およびジルコニア粉末をそれぞれ45重量部、シリカ10重量部、溶媒（イソブチルアルコール、トリクロロエチレン）90重量部、結合剤（ポリビニルブチラール）14重量部を混合して無機質接着剤を調製した。この無機質接着剤を第1固体電解質層21および第3固体電解質層23表面に塗布し、2銅の絶縁体層をそれぞれ第1固体電解質層21および第3固体電解質層23に、凸部と溝部との嵌合により位

置決めされ、第1貫通孔12と第2貫通孔26が連通するように積層して、約1500℃で1時間焼成した。これにより2つの絶縁体層1は、厚さ0.5mmの接着剤層3を介してそれぞれ検知部2の両表面に接着された。また得られた接着剤層3は多孔質体となっていることが確認された。

（試験）

得られた積層型酸素濃度センサを自動車の排気系に取付け、素子温700℃保持の条件で耐久試験を行なった。その結果を第1表に示す。また比較のために凸部11と溝部29の形状を変化させ

第1表

接着剤層の厚さ(mm)	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	2.0
試験後の剥離の有無	有	無	無	無	有	有

ることにより接着剤層3の厚さを変化させたこと以外は同様の酸素濃度センサを製造し、同様に耐久試験を施した。その結果も併せて第1表に示す。表より接着剤層3の厚さが0.1～1.0mmの

範囲にあれば剥離が無く、耐久性に優れていることがわかる。

（他の態様）

本実施例では凸部11と溝部29により接着剤層3の厚さを制御したが、第3図に示すように、絶縁体層1と検知部2との間に所定の直径 $\phi = 0.5\text{mm}$ を有するセラミックピース4を介在させた状態で接着しても、同様に接着剤層3の厚さを制御することができる。この方法によれば、セラミックピースの径が接着剤層3の厚さとなるため、グリーンシート焼成時の収縮率を考慮する必要がない。なおセラミックピースの材質としては、接着剤との接着性などを考慮するとアルミナまたはジルコニアから形成するのが好ましい。

4. 図面の簡単な説明

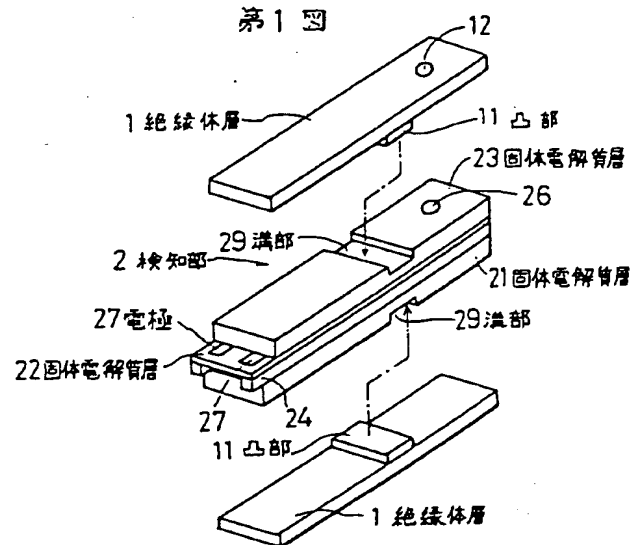
第1図および第2図は本発明の一実施例により製造された酸素濃度センサに関し、第1図はその構成を説明する斜視図、第2図はその断面図である。第3図は他の実施例により製造された酸素濃度センサの断面図である。第4図は接着剤層の

厚さと強度との関係を示すグラフである。

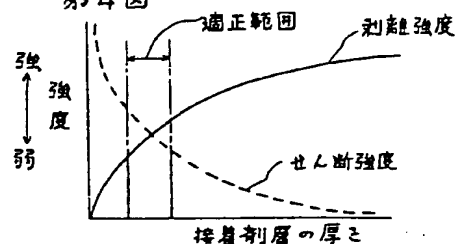
- | | |
|-------------------|--------------|
| 1 … 絶縁体層 | 2 … 検知部 |
| 3 … 接着剤層 | 4 … セラミックビーズ |
| 10 … ヒータ | 11 … 凸部 |
| 12、20 … 貫通孔 | |
| 21、22、23 … 固体電解質層 | |
| 24 … スペース | 27、28 … 白金電極 |

特許出願人 トヨタ自動車株式会社
代理人 弁理士 大川 宏

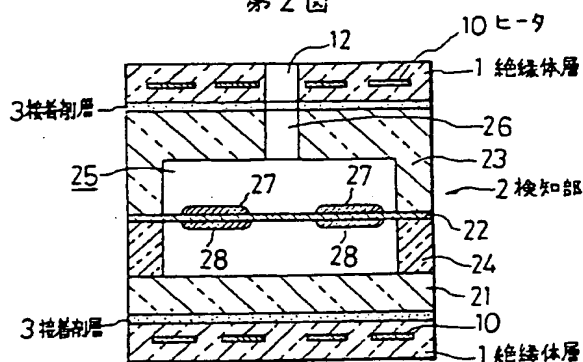
第1図



第4図



第2図



第3図

